

PAT-NO: JP405088026A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 05088026 A**

TITLE: OPTICAL WAVEGUIDE CONTAINING RARE EARTH METAL
COMPLEX

PUBN-DATE: April 9, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

IMAMURA, SABURO

IZAWA, TATSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

N/A

APPL-NO: JP03246245

APPL-DATE: September 25, 1991

INT-CL (IPC): G02B006/00, C08K005/07 , C08L033/04 , C08L083/14 ,
G02B006/12

US-CL-CURRENT: 385/141

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the optical waveguide contg. a rare earth metal complex which is low in loss from a visible light region to an IR region and exhibits light emitting and amplifying effects by incorporating the specific rare earth metal complex into a core part consisting of a polymer.

CONSTITUTION: The rare earth metal complex expressed by formula I is

incorporated into the optical waveguide having the core part consisting of the polymer and a clad part consisting of a polymer enclosing the core part and having the refractive index lower than the refractive index of the core part. In the formula I, R_1 , R_2 are respectively the alkyl group expressed by C_nY_{2n+1} (Y is hydrogen, deuterium or halogen atom, (n) is positive integer ≤ 5), deuterated alkyl group or halogenated alkyl group or the phenyl group expressed by C_6Y_5 , deuterated phenyl group or halogenated phenyl group; M denotes a rare earth metal atom selected from a group consisting of Er, Pr and Nd.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-88026

(43)公開日 平成5年(1993)4月9日

(51)Int.Cl. ⁴	職別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 2 B 6/00	3 9 1	7036-2K		
C 0 8 K 5/07	K A Q	7167-4J		
C 0 8 L 33/04	L H V	7921-4J		
83/14	L R T	8319-4J		
C 0 2 B 6/12	N	7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数5(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-246245

(22)出願日 平成3年(1991)9月25日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 今村 三郎

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 伊澤 逸夫

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

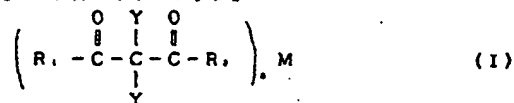
(74)代理人 弁理士 谷 蔵一 (外1名)

(54)【発明の名称】 希土類金属錯体を含む光導波路

(57)【要約】

【目的】 可視光域から近赤外光域にわたり低損失で、発光や増幅作用を示す希土類金属錯体を含む光導波路を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の光導波路はコア部がポリマからなる*



(ただし、R₁、およびR₂はそれぞれC、Y、...、(Yは水素、重水素あるいはハロゲン原子、nは5以下の正の整数)で表されるアルキル基、重水素化アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基またはC、Y、で表わされる

*コア部と、該コア部を囲みコア部より低い屈折率を有するポリマからなるクラッド部とを有する光導波路において、前記コア部は下記一般式(I)

【化10】

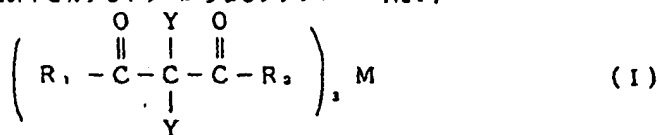
フェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基であり、MはEr、PrおよびNdからなる群から選ばれた希土類金属原子である。)で表わされる希土類金属錯体を含むことを特徴とする。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 ポリマからなるコア部と、該コア部を囲みコア部より低い屈折率を有するポリマからなるクラッド*

*ド部とを有する光導波路において、前記コア部は下記一般式(1)

〔化1〕



(ただし、R₁ および R₂ はそれぞれ C、Y、... (Y は水素、重水素あるいはハロゲン原子、n は5以下の正の整数) で表されるアルキル基、重水素化アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基または C、Y、で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基であり、M は Er、Pr および Nd からなる群から*

10 ※ら選ばれた希土類金属原子である。) で表わされる希土類金属錯体を含むことを特徴とする光導波路。

〔請求項2〕 前記コア部の希土類金属錯体は下記一般式(11)

〔化2〕

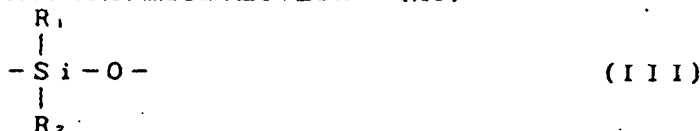


(ただし、X₁ および X₂ はそれぞれ重水素あるいはハロゲンであり、R₁ は重水素、CD、あるいはハロゲンのいずれかであり、R₂ は C、Y、... (Y はハロゲン、n は5以下の正の整数) で表わされるハロゲン化アルキル基である。) で表わされる化学構造を繰り返し単位と★

★して有するポリアクリレート中に含まれていることを特徴とする請求項1記載の光導波路。

〔請求項3〕 前記コア部の希土類金属錯体は下記一般式(111)

〔化3〕

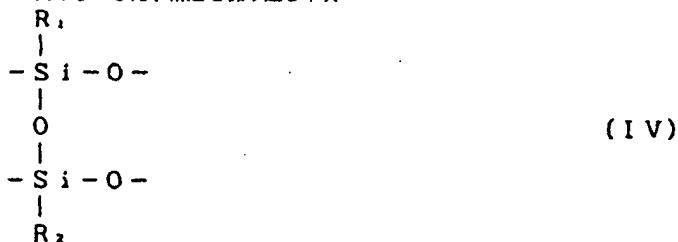


(ただし、R₁ および R₂ はそれぞれ C、Y、... (Y は水素、重水素あるいはハロゲン原子、n は5以下の正の整数) で表わされるアルキル基、重水素化アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基または C、Y、で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基である。) で表わされる化学構造を繰り返し単位★

☆位として有するポリシロキサン中に含まれていることを特徴とする請求項1記載の光導波路。

〔請求項4〕 前記コア部の希土類金属錯体は下記一般式(1V)

〔化4〕

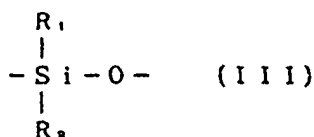


(ただし、R₁ および R₂ はそれぞれ C、Y、... (Y は水素、重水素あるいはハロゲン原子、n は5以下の正の整数) で表わされるアルキル基、重水素化アルキル基あ

るいはハロゲン化アルキル基または C、Y、で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基である。) で表わされる化学構造を繰り返し単

位として有するポリシロキサン中に含まれていることを特徴とする請求項1記載の光導波路。

【請求項5】 前記コア部の希土類金属錯体は下記一般式(III)および(IV)で表わされる化学構造を有する。



ただし、R₁ および R₂ はそれぞれ C_n Y_{n-1} (Y は水素、重水素あるいはハロゲン原子、n は5以下の正の整数) で表わされるアルキル基、重水素化アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基または C_n Y_{n-1} で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基である。

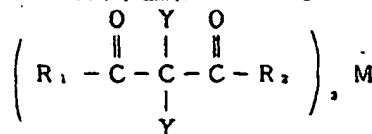
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光集積回路用導波路やプラスチック光ファイバなどの光学材料として使用可能な希土類金属錯体を含む光導波路に関するものである。

【0002】

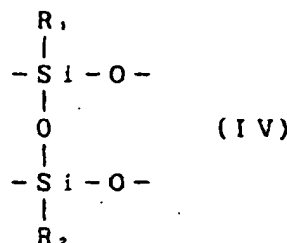
【従来の技術】 光学部品や光ファイバの基材としては光伝送損失が小さく、伝送帯域が広いことから一般に石英ガラスや多成分ガラス等の無機系のものが使用されている。これらの光ファイバや光導波路に希土類元素を添加することにより、レーザや増幅作用などの機能化を図る試みがなされている(例えば日比野らによる1989年度電子情報通信学会予稿集4-293参照)。充分な効果を引き出すためには光部品あるいはファイバに高濃度の希土類元素を均一に添加する必要がある。ファイバの場合、希土類元素を含む部分を長くすることにより濃度を高められるため、増幅作用が大きく、一部実用化されているものがある。しかし、光導波路の場合、希土類元素を高濃度にしかも均一には添加できず、充分な効果をあげていない。これを解決できる方法としてゾル-ゲル法が提案されている(星野らによる1991年度電子情報通信学会予稿集4-232、D. J. Digiovanna ら、OFC'91WA2)。金属アルコキシドと※



【0007】 (ただし、R₁ および R₂ はそれぞれ C_n Y_{n-1} (Y は水素、重水素あるいはハロゲン原子、n は

※ 繰り返し単位として有するシロキサンに共重合体中に含まれていることを特徴とする請求項1記載の光導波路：

【化5】



※希土類元素の塩化物を原料とし、均質な溶液中で加水分解、重縮合反応を起こさせるものである。この方法もちいば高濃度にしかも均一に希土類元素を含む石英類を製できる。しかし、クラッキングや基板からの剥離のため厚い膜は形成できない。

【0003】 ガラス系に加え、プラスチックを基材とする光学材料も開発されている。これらのプラスチック光学材料は、無機系に比べ加工性が良く、取扱易い等の特徴を持つことから注目されている。しかしこれらのプラスチック光部品は、無機系に比べて内部を伝達する光の減衰度合いが大きい、すなわち損失が大きいという欠点がある。またポリマに希土類元素を導入するには有機金属あるいは有機キレート剤の形にしてから混入する必要がある。しかし希土類の有機金属はプラスチックと相溶性が悪く、また酸化されやすい欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは可視光域から近赤外光域にわたり低損失で、発光や増幅作用を示す希土類金属錯体を含む光導波路を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は、ポリマからなるコア部と、該コア部を囲みコア部より低い屈折率を有するポリマからなるクラッド部とを有する光導波路において、前記コア部は下記一般式(I)

【0006】

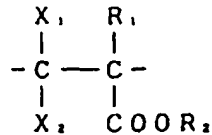
【化6】

5以下の正の整数) で表されるアルキル基、重水素化アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基または C_n Y_{n-1} (Y は水素、重水素あるいはハロゲン原子、n は

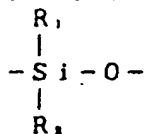
5

で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基であり、MはEr、PrおよびNdからなる群から選ばれた希土類金属原子である。)で表わされる希土類金属錯体を含むことを特徴とする。

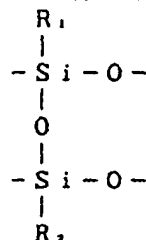
{0008}これら錯体を含む媒体として適当なものと*



{0010}ただし、X₁、およびX₂はそれぞれ重水素あるいはハロゲンであり、R₁は重水素、CD₂あるいはハロゲンのいずれかであり、R₂はC、Y、... (Yはハロゲン、nは5以下の正の整数)で表わされるハロゲ*



{0012}ただし、R₁、およびR₂はそれぞれC、Y、... (Yは水素、重水素あるいはハロゲン原子、nは5以下の正の整数)で表わされるアルキル基、重水素化アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基またはC、Y、*



{0014}ただし、R₁、およびR₂はそれぞれC、Y、... (Yは水素、重水素あるいはハロゲン原子、nは5以下の正の整数)で表わされるアルキル基、重水素化アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基またはC、Y、で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基である。

{0015}

〔作用〕先に述べたように従来の希土類金属の錯体や有機金属は限られた有機溶媒にしか溶けず、しかも非常に酸化され易く、沈殿が生じるなど保存安定性や均一性に問題があった。しかし本発明の希土類金属錯体は多くの有機溶媒に溶解可能であり、また酸化も起こりにくく、導波路に均一に分散することができる。

{0016}本発明者らは先に上記一般式(II)、

(III)および(IV)で示したポリアクリレート、ポリシロキサンが容易に屈折率を制御でき、しかも吸

6

*して下記一般式(II)で表わされるポリアクリレート、一般式(III)および(IV)で表わされるポリシロキサンを用いるものである。

{0009}

{化7}

(II)

※ン化アルキル基である。

{0011}

{化8}

(III)

★で表わされるフェニル基、重水素化フェニル基またはハロゲン化フェニル基である。

{0013}

{化9}

(IV)

に伴うOH振動吸収の影響が少ないものであり、プラスチック光導波路として優れていることを見いだした(特開平3-188402号および特開平2-282023号参照)。

{0017}本発明はこれらを媒体として希土類元素が高濃度でしかも均一に入ったポリマを得、それを使用して発光、増幅作用を起こすことのできる導波路とすることを本質としている。すなわち、従来は希土類元素を溶かす有機溶媒が少なく、高濃度、均一に混ぜることはできなかったが、本発明によりそれが解決できる。またこのプラスチック光導波路を基板上に形成する場合、基板はシリコン基板、ガラス基板のように硬い基板ばかりでなくプラスチック基板などフレキシブルなものが使用可能である。

{0018}本発明におけるポリマの製造法は、一般のポリメタクリレートやポリシロキサンなどの製造法と同

様である。またシロキサンポリマの分子量は膜を形成したときのクラッキングを避けるため10万以上が望ましい。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0020】【実施例1】ジクロロフェニルシランとトリクロロフェニルシランの共重合体（共重合比1/9）にNdのアセチルアセトン錯体を分散させたものをコア成分とし、ポリフェニルシルセスキオキサンをクラッド成分とする導波路を作製した。すなわち、まず、共重合体と1wt%のNd-アセチルアセトン錯体とをメチルイソブチルケトンに溶かし溶液とした。次に、クラッド成分ポリマをガラス基板あるいは処理したシリコン基板上に約15 μ mの厚さに塗布した。ベーク、乾燥処理後クラッド成分ポリマ上にコア成分ポリマを約8 μ mの厚さに塗布した。次に、ホトリソグラフィ、ドライエッチングによりコア成分ポリマを長さ50mm、幅8 μ m、高さ8 μ mの直線矩形パターンに加工した。加工後、クラッド成分をコア成分ポリマ上に塗布し導波路を得た。導波路の両端面に誘電体ミラーを蒸着し、Arレーザ、励起色素レーザやTi:Al₂O₃ CWレーザ光を導波路の一端から照射した。誘電体ミラーを用いて出射光を励起光とレーザ光に分離し、レーザ光強度を測定した。1.05および1.31 μ mでの利得はそれぞれ7dBおよび2dBであった。

【0021】【実施例2】重水素化ジクロロフェニルシランと重水素化トリクロロフェニルシランの共重合体 *

発振波長と光利得

	導波路 *	発振波長 (μ m)	光利得
Er-アセチルアセトン	2	1.55	7dB
Pr-アセチルアセトン	2	1.31	10dB
Nd-ジビバロイルメタン	3	1.31	4dB
Pr-ジビバロイルメタン	1	1.31	6dB

* 導波路の数字は実施例の導波路構造を示す

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光導波路は従来のものに比べ、可視～近赤外光域において優れた光伝送特性を有するとともに、高い利得でレーザ発振が

*（共重合比1/9）にErのジビバロイルメタン錯体を分散させたものをコア成分、重水素化ポリフェニルシルセスキオキサンをクラッド成分とする導波路を作製した。

【0022】共重合体と1wt%のEr-アセチルアセトン錯体とをメチルイソブチルケトンに溶かし溶液とした。以下、実施例1と同様にして得られた導波路のレーザ光強度を測定した。1.55 μ mでの利得は8dBであった。

10 【0023】【実施例3】ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート-d5とパーデューテロメチルメタクリレートの共重合体（共重合比5/5）重水素化ポリメチルメタクリレートにPrのジビバロイルメタン錯体を分散させたものをコア成分、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート-d5とパーデューテロメチルメタクリレートの共重合体（共重合比8/4）をクラッド成分とする導波路を作製した。

20 【0024】共重合比5/5の共重合体と1wt%のPrのジビバロイルメタン錯体とをメチルイソブチルケトンに溶かし溶液とした。以下、実施例1と同様にして得られた導波路のレーザ光強度を測定した。1.31 μ mでの利得は9dBであった。

【0025】【実施例4-7】ポリマをコア成分とし、実施例1、2および3と同じように導波路を作製した。それぞれ光利得を調べ、表1に示す値を得た。

【0026】

【表1】

可能である。そのため導波形レーザや増幅素子のような能動型回路要素として使用できる。すなわち、これらの光学材料を使って作製した光部品により、応用範囲の広い光信号伝送システムを構成できる利点がある。